



## SKD61과 Radical Nitriding 처리된 SKD61 기판상에 Arc Ion Plating으로 증착된 TiN 박막의 미세구조 및 기계적 특성, 마찰 및 접착력에 관한 연구

주윤곤<sup>a</sup>, 윤재홍<sup>a</sup>, 방위<sup>a</sup>, 장세평<sup>a</sup>, 조동율<sup>a\*</sup>, 하성식<sup>b</sup>

<sup>a</sup>창원대학교 나노신소재공학부, <sup>b</sup>(주)한국제강

## A Study on Microstructure, Mechanical Properties, Friction and Adhesion of TiN Thin Films Coated on SKD61 and Radical Nitrided SKD61 Substrates by Arc Ion Plating

Yun-Kon Joo<sup>a</sup>, Jae-Hong Yoon<sup>a</sup>, Wei Fang<sup>a</sup>, Shi-Hong Zhang<sup>a</sup>,  
 Tong-Yul Cho<sup>a\*</sup>, Sung-Sik Ha<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dept. of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National Univ.,  
 Changwon 641-773, Korea

<sup>b</sup>Han Kook Steel & Mill Co., Ltd., Gyeongnam 637-824, Korea

(Received December 6, 2007 ; accepted December 27, 2007)

### Abstract

TiN coating on tool steel has been widely used for the improvement of durability of tools. In this work, radical nitriding(RN) is carried out on SKD61 at 450°C for 5 hours in the ammonia gas pressure  $2.7 \times 10^3$  Pa. The TiN coating is carried out by arc ion plating(AIP) with the process parameters: arc power 150 A, bias voltage -50 V, coating time 40 minutes and nitrogen gas pressure  $4 \times 10^3$  Pa. Hardness, elastic modulus, friction coefficient and adhesion of TiN coating on substrates of both TiN/SKD61 and TiN/RN SKD61 coatings are investigated comparatively. The primary crystalline faces of TiN surface are (200) and (111) for TiN/SKD61 and TiN/RN SKD61 respectively. In addition to the primary phase, Fe phase exists in TiN/SKD61 coating, but not in TiN/RN SKD61. The hardness of TiN/RN SKD61 is about 700 Hv, 250 Hv(56%) higher than that of TiN/SKD61 at the near interface of TiN and substrates. At the TiN surface, hardness of TiN/RN SKD61 is 2,149 Hv, 71 Hv(3%) higher than that of TiN/SKD61. The elastic modulus of TiN coating is improved to 26.7 GPa(6%) by radical nitriding. The adhesion is improved by the RN coating showing no spalling, buckling and chipping on the scratch test track which are shown on the non-RN TiN/SKD61.

*Keywords: TiN film, Adhesion, Radical nitriding, Arc ion plating, Bind coating*

## 1. 서 론

기계 가공기술이 고속화 및 고정밀화 추세로 발전함에 따라 우수한 내마모성을 갖는 절삭공구를 필요로 한다. 이것은 공구의 수명을 연장하기 위한 공구재료의 표면처리가 필수적이라 할 수 있다. 또한 각종 공구용 재료, 성형금형, 자동차 부품재료

등과 같은 일반 기계부품 및 절삭 공구에 적용되는 코팅재의 성능과 수명 향상이 절실하다. 기존 습식 도금재의 대체와 더불어 우수한 성질을 가진 경질 코팅재료의 개발이 활발히 진행되어왔다. 현재 TiN 박막코팅은 일반 질화물 코팅보다 우수한 내마모성의 특성을 가지고 있어 드릴이나 절단 공구 등에 적용되어 널리 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 본 연구에서는 코팅의 특성 및 접착력을 향상시키기 위하여 SKD61 표면을 Radical Nitriding(RN)하였다. RN은 TiN 코

\*Corresponding author. E-mail : jhyoon@changwon.ac.kr

Table 1. Chemical composition of SKD61

Alloy	C	Si	Mn	Cr	V	P	S	Mo	Fe
SKD61	0.41	0.94	0.37	4.93	0.88	0.002	0.0023	1.27	bal.

팅과 기판 사이에 완충구역(Buffer zone)을 만들어 두 층간의 조성의 차와 격자 미스매치(Lattice mismatch)를 완화하여 코팅의 특성과 접착력을 향상시킨다. SKD61과 RN SKD61 기판을 AIP법으로 TiN을 코팅하여 TiN 코팅의 특성과 접착력을 비교 조사한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 준비

본 연구에서 사용한 모재는 열간 금형 공구강으로 사용되고 있는 SKD61(AISI H13)강으로 그 화학성분은 표 1과 같다. 모재(20×40×7 mm)는 1020°C에서 30분간 가열 후 공냉을 한 후 480°C에서 템퍼링 처리를 하였으며, 모재의 경도는 613 Hv이다. 열처리를 마친 시편은 다이아몬드 paste를 사용하여 3 μm까지 연마하였다. RN 전에 표면의 불순물을 제거하기 위하여 알콜 용액에서 10분간 초음파 세척을 하였다. RN은 암모니아 가스 압력 2.7×10<sup>3</sup> Pa, 온도 450°C에서 5시간 질화하였다. RN 후 경도는 1030 Hv이다. AIP는 arc power 150 A, bias voltage -50 V, 질소 가스 압력 4×10<sup>3</sup> Pa에서 40분 동안 실시하였다.

### 2.2 TiN 코팅의 분석

XRD와 SEM을 이용하여 표면의 결정상과 구조를 관찰하였고 절단 후 횡단면을 SEM을 이용하여 관찰하고 코팅 두께를 측정하였다. Nano-indentation (Indentation Depth 200 nm)을 이용하여 코팅층의 경도와 탄성 계수를 측정하였다. Scratch adhesion test는 구모양의 다이아몬드 인덴터(120° cone, 200 μm radius spherical tip)를 이용하여 0 N부터 60 N까지 연속적인 하중 증가율 60 N·min<sup>-1</sup>과 횡단속도 10 mm·min<sup>-1</sup>로 실시하였다. 스크래치 트랙의 길이는 10 mm으로 하였고, 스크래치 트랙을 SEM으로 관찰하여 파괴 형태를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TiN 코팅 형성

박막의 특성에 영향을 끼치는 가장 중요한 요인 중의 하나는 미세구조이다. TiN은 질소의 함량과 온도에 따라 미세구조가 변하게 된다<sup>3)</sup>. TiN 상태도

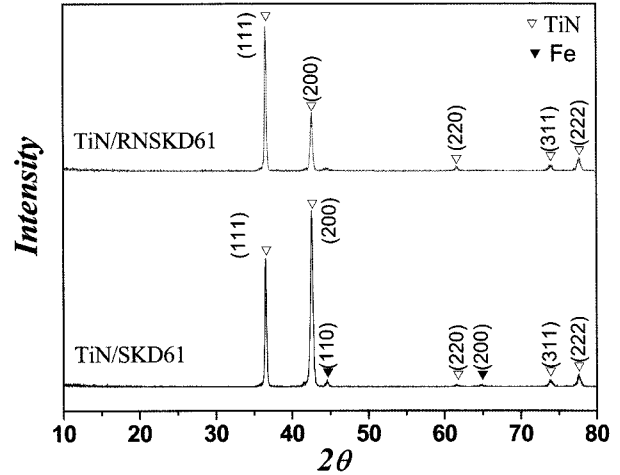


Fig. 1. XRD patterns of TiN coating deposited on SKD61 and RN SKD61.

에 의하면 882°C 이하에서 질소의 함량이 적을 때 α-Ti 상을, 질소의 함량이 증가하면서 ε-Ti<sub>2</sub>N 상을 형성하며, 마지막으로 δ-TiN을 형성한다<sup>4,5)</sup>. 본 AIP 방법으로 증착된 TiN/SKD61과 TiN/RN SKD61 코팅막의 결정성을 분석한 XRD 분석결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 TiN/SKD61에서 NaCl 구조를 갖은 TiN은 주로 [200] 우선 방향으로 결정 성장을 하였고 Fe결정상이 나타났다. 반면 TiN/RN SKD61은 Fe 결정상 없이 TiN은 [111] 우선 방향으로 결정 성장을 하였다<sup>6,7)</sup>. 이는 RN 으로 생성된 질화층이 모재 성분의 확산장벽 역할을 하기 때문에 Fe 결정상이 나타나지 않았으며, 또한 RN으로 인하여 모재 표면이 TiN 성장에 영향력을 행사할 수가 없었기 때문에 결정성장 우선 방향이 변한 것이다. 그림 2에서 TiN과 RN TiN 코팅은 모두 비교적 치밀한 미세구조를 하고 있으며, 그림 3에서 평균 코팅 두께(4회 측정)는 각각 4.9 μm와 4.3 μm로 나타났고, RN 시편의 TiN 두께가 0.6 μm(14%)의 증가를 보였다. 이는 RN이 TiN 성장에 큰 영향을 주고 있는 것이다.

### 3.2 TiN 코팅 특성 및 접착력

그림 4의 TiN/SKD61 계면에서 TiN 경도는 460 Hv로 모재의 485 Hv 보다 약간 낮게 나타났다. 이는 두 층간에 화학조성의 차이와 격자 미스매치 크기 때문에 초기에 증착된 TiN 막이 불안정하기 때문이다. 반면에 RN된 TiN/RN SKD61에서는 TiN 경도가 700 Hv로 모재의 480 Hv 보다 높게 나타났

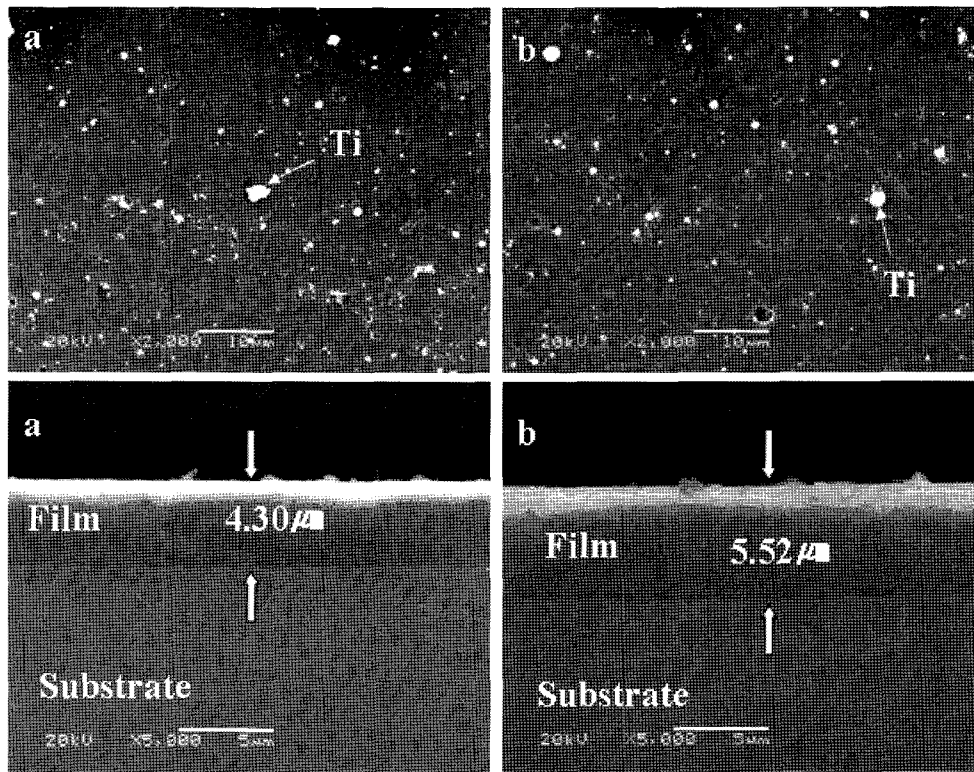


Fig. 2. Surface morphology and cross-section of TiN films; (a) TiN/SKD61, (b) TiN/ RN SKD61.

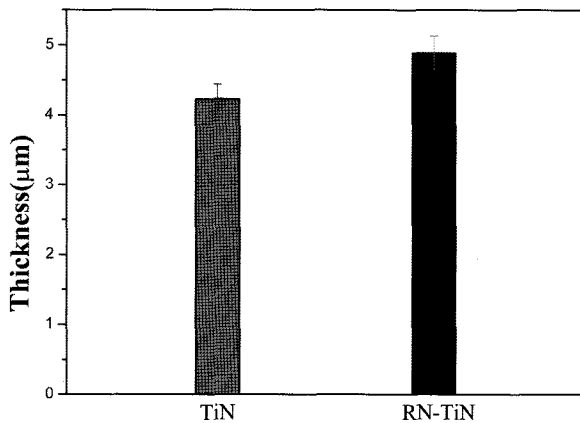


Fig. 3. Average of 4 TiN coating thickness deposited on:TiN and RN TiN.

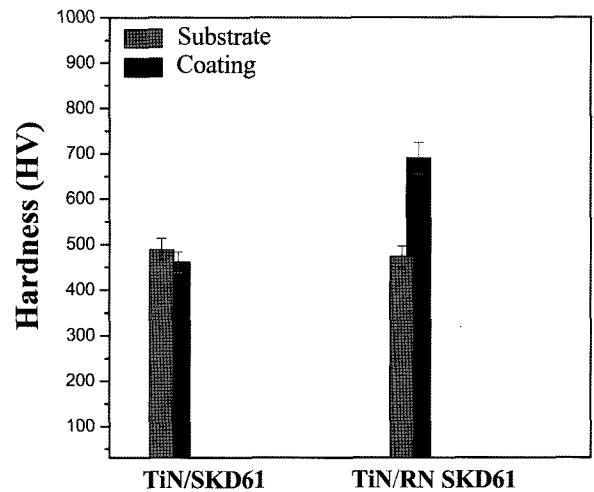


Fig. 4. Hardness near interface.

다. 이는 RN이 완충구역을 형성하여 두 상간의 조성 차이 및 격자 미스매치를 완화하였기 때문이다. 나노 인덴테이션에서 표 2와 같이 TiN/RN SKD61의 표면경도는 2,149 Hv로 TiN/SKD61 보다 71 Hv (3%) 크게 나타났다. 이는 원자 면 밀도가 큰 (111) 면 증가로 경도 측정 방향(면에 대한 수직)의 원자 선 밀도가 증가하기 때문이다<sup>8)</sup>.

TiN/RN SKD61의 탄성계수는 443.2±18.5 GPa로 TiN/SKD61 보다 26.7 GPa(6%) 높게 나타났다. 이는 완충구역이 모재의 확산장벽 역할을 하여 Fe 등 모재 성분이 표면으로 확산되지 못한 때문이다(그림 1. XRD). 그림 5와 같이 스크래치 시험 결과

Table 2. Mechanical properties of coatings

Specimen	Indentation depth [nm]	Hardness [Hv]	Modulus [GPa]
TiN	200	2,078±192	416.5±33.8
TiN(RN)	200	2,149±260	443.2±18.5

TiN/SKD61 스크래치 표면에는 스폐링(Spalling), 마찰상처(Rubbing flaw) 및 칩핑(Chipping)이 나타났으나 TiN/RN SKD61에서는 나타나지 않는 것으로 보아 RN으로 인하여 접착력이 크게 향상되었음을 알 수 있다<sup>9-11)</sup>. 그림 6 마찰 실험에서 TiN/RN



Fig. 5. SEM micrograph of scratch track.

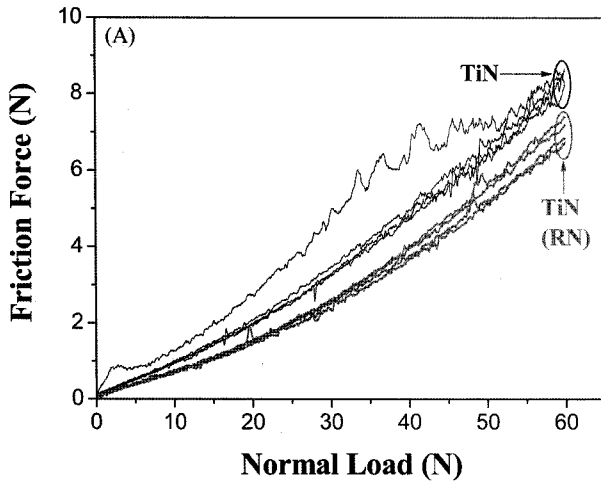


Fig. 6. Friction force vs normal load of coatings.

SKD61 표면의 마찰계수는 0.12로 TiN/SKD61 보다 0.02(14%) 작게 나타난다. 이는 그림 1 XRD에서 보듯이 RN으로 원자 면 밀도가 큰 TiN (111) 면이 증가하여 슬립과 탄성계수가 증가하고, 원자의 면 밀도가 큰 (111)의 슬립이 증가하기 때문이다.

### 4. 결 론

SKD61과 RN SKD61 표면에 AIP법으로 TiN 코팅시켰을 때 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. TiN/SKD61 표면에는 Fe 결정상이 나타났으나 TiN/RN SKD61에서는 나타나지 않았다. 이는 RN으로 생긴 완충대(Buffer zone)가 모재성분의 확산 장벽 역할을 하기 때문이다.
2. RN/SKD61에서 TiN 우선성장 방향이 [200]에서 [111]로 변화였다. 이는 RN이 완충대를 만들어 TiN의 성장에 대한 모재의 영향이 줄어들었기 때문이다.
3. RN/SKD61에 40분간 AIP TiN의 평균 두께는 4.9 μm로써 SKD61 상에 증착된 것보다 0.6 μm (14%) 두껍게 증착되었다.
4. TiN/RN SKD61 계면에서 TiN 경도는 700 Hv로써 TiN/SKD61의 것보다 56% 증가하였다. 이는 TiN과 RN SKD61 사이에 완충대가 형성되었기 때문이다.
5. TiN/RN SKD61의 표면경도는 2,149 Hv로 TiN/SKD61의 것보다 71 Hv(3%) 크게 나타났다. 이는

원자 면밀도가 큰 (111) 면의 증가 때문이다.

6. TiN/RN SKD61 탄성계수는 443.2±18.5 GPa로 TiN/SKD61의 것보다 25.6 GPa(6%) 크게 나타났다. 이는 TiN (111) 면의 증가 때문이다.

7. TiN/SKD61 스크래치 트랙에서 스플링, 마찰상처 및 치핑 현상이 일어났으나 TiN/RN SKD61에서는 나타나지 않는 것으로 보아 RN으로 TiN의 접착력이 크게 향상되었다.

8. TiN/RN SKD61의 마찰 계수는 0.12로써 TiN/SKD61의 것보다 0.02(14%) 작다. 이는 RN으로 TiN (111) 면이 증가하여 슬립과 탄성계수가 증가하고, 원자의 면밀도가 큰 (111) 면에서 보다 많은 원자가 탈착하여 고체윤활제 역할을 하기 때문이다.

9. RN은 TiN의 증착속도 증가, 표면경도 증가, 탄성계수 증가, 접착력 향상, 마찰계수 감소의 좋은 효과를 준다. 따라서 공구 및 기계부품의 내구성 향상을 위하여 RN을 추천한다.

### 사 사

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant (KRF-2004-005-D00111).

### 참고문헌

1. J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2259.
2. T. Cselle, A. Barimani, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712.
3. J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson, H. T. G. Hentzell, Thin Solid Film, 105 (1983) 367.
4. V. Valvoda, Surface and Coating Technology, 80 (1996) 61.
5. T. G. Massalski *et al.*, "Binary Alloy Phase Diagram", Am. Soc. for Metals, 1 (1986) 1655.
6. C. B. In, B. O. Jung, W. J. Lee, S. S. Chun, Journal of Korean Ceramic Society, 31(7) (1994) 731-738.
7. M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 421.
8. V. epek S. Plasma Induced and Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition. Thin Solid Films, 130 (1985) 135.
9. P. J. Burnett, D. S. Rickerby, Thin Solid Films Vol. 154 (1987) 403.
10. Naoto Kiyoshi, Yasuo Murakami, Osamu Imai, Kiyoshi Ogata. Mater. Chem. Phys., 54 (1998) 313.
11. W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Thin Solid Films, 270 (1995)